Ueber das

Dimethyl-Hydrazin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde an der Universität Freiburg

vorgelegt von

Edward Renouf

aus Boston, Vereinigten Staaten Amerikas.

München.

Druck von R. Oldenbourg.

1881.

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften in München während des Frühlings und Sommers 1880 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Emil Fischer an dieser Stelle für den mir bei dieser Arbeit sowie bei meinen bisherigen Studien gütigst ertheilten Rath und Beistand meinen innigsten Dank auszusprechen.

Die aromatischen Hydrazine sind von Herrn Professor Emil Fischer[1]) ausführlich untersucht und beschrieben worden. In dieser Arbeit sind neben dem primären Phenylhydrazin die secundären Methylphenyl- und Diphenylhydrazine behandelt.

Später hat Fischer seine Untersuchungen auch auf die Fettreihe ausgedehnt; im Jahre 1875 erschien ein Aufsatz[2]), in welchem er die Darstellung des Dimethylhydrazins und die Analyse von dessen Platindoppelsalz beschreibt. Mangel an Material verhinderte damals eine weitere Untersuchung der Derivate dieses Hydrazins. In einer ausführlichen Abhandlung[3]) hat Fischer etwas später das Monoaethyl- und das Diaethylhydrazin beschrieben. Das Monomethylhydrazin ist noch nicht dargestellt.

Seitdem im Besitze einer grösseren Menge Dimethyl-Amins, hat Fischer mich veranlasst, die Untersuchung des Dimethylhydrazins vorzunehmen, da dieses einfachste der secundären Hydrazine voraussichtlich sehr reactionsfähig sein würde.

Diese Voraussetzung hat sich in der That bestätigt; die Darstellung der reinen Base, welche bei dem Diaethylhydrazin nur auf einem Umwege zu erreichen war[4]), ist direct und bequem auszuführen. Der Vortheil, welcher bei der Darstellung der Derivate dadurch geboten wird, dass man mit ganz reiner Base arbeitet, ist klar, und ich kann einem Jeden, der Derivate der secundären fetten

---

[1]) Annal. d. Chem. 190. 67.
[2]) Berichte VIII. 1587.
[3]) Annal. 199. 281.
[4]) Annal. 199. 311.

Hydrazine untersuchen will, das Dimethylhydrazin als Base empfehlen. Als Beleg der Beständigkeit der meisten seiner Derivate sei hier nur das Tetramethyltetrazon erwähnt:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \diagdown N - N = N - N \diagup \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix},$$

welches bei 130° unzersetzt destillirbar ist.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Base diente salzsaures Dimethylamin. Bei der Holzgeistfabrikation aus Rübenmelasse bleibt eine Schlempe zurück, welche Herr Prof. C. Vincent in Paris betreffs seiner Verwendbarkeit untersucht hat [1]). Beim Eindampfen der Schlempe und Destilliren gehen Ammoniak und Methylamine ins Destillat über, und zwar bei dem Eindampfen auf 35° Beaumé vorwiegend Trimethylamin, bei dem Eindampfen der Schlempe auf 41° Beaumé dagegen nur wenig Trimethylamin, sondern meistens Mono- und Dimethylamine [2]).

Den Besitz des Aminsalzes verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. Vincent, welcher eine grössere Menge, nach Hofmann'scher Methode gereinigt, Herrn Prof. Fischer hat zukommen lassen. Es enthielt noch etwas Monomethylamin.

Darstellung des Nitrosamins.

$$(CH^3)^2 = NH + NO^2H \rightleftharpoons (CH^3)^2 = N - NO + H^2O.$$

Die secundären Hydrazine werden aus den secundären Aminen dargestellt, indem man durch die Einwirkung von salpetriger Säure den Imidwasserstoff des Amins durch die NO-Gruppe ersetzt und durch Reduction des Nitrosamins mit Zinkstaub und Essigsäure seinen O durch H^2 verdrängt; durch Vermeidung einer Temperaturerhöhung, welche bei der Reaction leicht eintritt, wird das Abspalten der Nitrosogruppe und Rückbildung der Aminbase vermieden. Fischer hat in seiner ersten Abhandlung über die Hydrazine die Behauptung aufgestellt, dass nicht nur der Eintritt der

[1]) Bulletin de la Société chimique de Paris T. 27 No. 4 p. 148.
[2]) Vincent, Berichte 1879. 2161.

Nitrosogruppe abhängig von der Basicität der Imidosubstanz wäre, wie Baeyer schon erklärt hatte [1]), sondern dass die Bildung der Nitrosamine, deren Beständigkeit und die Leichtigkeit der Hydrazinbildung daraus, der Basicität der Imidosubstanz geradezu proportional sei. Bei dem stark basischen Dimethylamin wäre demnach ein sehr glatter Verlauf der Reactionen zu erwarten, und die Erfahrung hat diese Erwartung bestätigt. Die Basicität des Dimethylamins ist so gross, dass sie selbst durch den Eintritt der Nitrosogruppe nicht ganz aufgehoben wird; das Nitrosamin bildet mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung.

Zweihundert Gramm salzsaures Dimethylamin werden in hundert Gramm Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, in einen Rundkolben gebracht und eine Lösung von hundertachtzig Gramm salpetrigsaurem Natron in zweihundert Gramm heissen Wassers allmählich zugegeben. Das Gemisch wird dann destillirt; der Destillationskolben wird scharf erhitzt und der Inhalt fast zur Trockene verdampft. Im Rückstand bleibt Natriumsulfat. Kleine Mengen Base entziehen sich der Wirkung der salpetrigen Säure und gehen unverändert über. Man säuert das alkalische Destillat mit verdünnter Schwefelsäure an und destillirt es wieder; eine geringe Menge einer dicken braunen Flüssigkeit bleibt als Rückstand, wahrscheinlich blos aus Dimethylaminsulfat bestehend. Das Destillat ist eine wässerige Lösung von reinem Nitrosamin und wird direct benutzt zur Darstellung des Hydrazins.

Um das Nitrosamin zu isoliren, schüttelt man die Lösung mit festem Kaliumcarbonat, worauf das Nitrosamin sich als wasserhaltiges gelbes Oel abscheidet. Es wird wieder mit Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt; das Destillat ist rein und wasserfrei. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1187 g gaben 63,9 ccm N bei 16° und 725 mm

N berechnet 37,83 %

N gefunden 37,64 %.

---

[1]) Berichte II. 682.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer:

0,06065^{g} gaben 22^{ccm} Luft bei 23° und 715^{mm}

Dampfdichte von der Formel $(CH^3)^2 = N—NO = 37$

„ gefunden 36,6.

Frisch bereitet ist das Nitrosamin ein gelbliches Oel von aromatischem, markirtem Geruch; bei längerem Aufbewahren wird die Farbe dunkler. Es reagirt alkalisch und siedet unter einem Druck von 724^{mm} bei 148,5°. Die Ausbeute aus 400^{g} wasserhaltigem salzsauren Dimethylamin betrug 240^{g} reines Nitrosamin.

Dimethylnitrosamin und trockene Salzsäure.

Die Nitrosamine [1]) der aromatischen Gruppe sind gegen Säuren in der Kälte indifferent. Anders verhalten sich Nitrosamine der Fettreihe. Schon Geuther und Schiele geben an [2]), dass trockenes Salzsäuregas von reinem Diaethylnitrosamin vollständig absorbirt wird. In der betreffenden Abhandlung heisst es: „Zuerst trübte sich die Flüssigkeit schwach, wie nach Ausscheidung von farblosen kleinen Krystallnädelchen, wurde aber bald darauf wieder klar und hellgelb“; dabei entwichen gelbrothe Dämpfe von Nitrosylchlorür. Ueberschüssige Salzsäure wurde durch einen Strom von trockenem CO^2 entfernt, und die Flüssigkeit verwandelte sich in eine Krystallmasse, welche aus Diaethylaminhydrochlorat bestand und als Platindoppelsalz analysirt wurde. Für den Vorgang stellt Geuther die Formel auf:

$$(C^2H^5)^2NNO + 2HCl = (C^2H^5)^2HN \cdot HCl + NOCl.$$

In seiner ersten Arbeit über Diaethylnitrosamin [3]) hat Geuther auf demselben Wege dieselbe Verbindung erhalten, ohne sie damals näher zu untersuchen.

Es scheint, nach den Angaben von Geuther und Schiele, als ob bei der Einleitung von HCl zuerst eine — der nachher beschriebenen analoge — Verbindung entstanden wäre, welche blos

[1]) O. Witt, Berichte VIII. 855 und P. Hepp, Berichte X. 329.

[2]) Journal f. prakt. Chem. IV. 435.

[3]) Annal. 128. 151.

theilweise auskrystallisirte, und bei weiterem Einleiten von HCl zuerst sich löste und darauf sich zersetzte. Bei dem Dimethylnitrosamin ist die Abscheidung dieses Salzes eine vollständige; zu dessen Darstellung leitet man einen Strom HCl-Gas, mit Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid gut getrocknet, in eine Lösung Nitrosamin in drei Theilen trockenen Aethers. Das Salz scheidet sich sogleich aus, und wird schnell abgepresst und zur Analyse im Vacuum getrocknet. Die weisse aus nadelförmigen Krystallen bestehende Masse ist äusserst zerfliesslich; sie ist leicht löslich in Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt; an der Luft zerfällt sie schnell durch Wasseraufnahme. Im Exsiccator und im Vacuum findet eine langsame Dissociation in Salzsäure und Nitrosamin statt. Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurde die wässerige Lösung der Verbindung mit NO^3H angesäuert und mit NO^3Ag gefällt. Die Analyse gab folgende Zahlen, welche der Formel $(CH^3)^2 = N-NO \cdot HCl$ entsprechen:

0,2109 g gaben 0,27018 AgCl

Chlor berechnet 32,1 %

gefunden 31,7 %.

Gewinnung des reinen Dimethylamins.

Die Trennung der Amine nach der Hofmann'schen Methode ist keine vollständige. Um die secundären Amine rein zu erhalten, muss man sie zuerst in Nitrosamine überführen.

Werthheim war der erste [1]), der, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Piperidin, die Nitrosaminbildung beobachtete. Er fand, dass durch Reduction des Nitrosokörpers mit Zink und Salzsäure oder durch Kochen desselben mit Salzsäure das Piperidin regenerirt wurde. Fast zu gleicher Zeit entdeckte Geuther das Diaethylnitrosamin [2]) und gewann daraus durch Erhitzen mit Salz-

[1]) Annal. 127. 75.

[2]) Annal. 128. 151.

säure wieder Diaethylamin. Später glaubten Geuther und Schultze aus Triaethylamin Diaethylnitrosamin erhalten zu haben.

Heintz zeigte [1]), dass die Nitrosaminbildung nur bei Imidbasen stattfinde, dass salpetrige Säure mit den primären Aminen den betreffenden Alkohol und Stickstoff liefere, mit den secundären die Nitrosoverbindungen gebe und die tertiären nicht angreife. Heintz macht den Vorschlag, dieses Verhalten zur Trennung der Amine zu benutzen, indem man aus den Nitrosaminen durch Kochen mit Salzsäure nach Geuther's Verfahren die secundären Amine rein erhält. Die Methode ist in der That zu empfehlen; die Ausführung ist bequem, die Ausbeute fast quantitativ und das Product absolut rein.

Nitrosamin wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und am Rückflusskühler gekocht, bis keine salpetrige Säure mehr entweicht. Die Reaction findet statt nach der Formel:

$$(CH^3)^2 = N—NO + H^2O \rightleftharpoons (CH^3)^2 = NH + NO^2H.$$

Zur Analyse wurde das Hydrochlorat mit Platinchlorid gefällt. Das Dimethylaminplatinchlorid krystallisirt in langen, orangefarbigen Prismen, welche nach C. Vincent [2]) orthorhombisch sind;

gefunden Pt 38,87 %
berechnet Pt 39,29 %.

Darstellung des Hydrazins.

Zur Gewinnung des Hydrazins in grösserem Maassstabe benutzt man direct die wässerige Lösung des rohen Nitrosamins. Es wird so weit verdünnt, dass auf einen Theil Nitrosamin etwa zehn Theile Wasser kommen. Von dieser verdünnten Lösung werden etwa 400^g auf einmal verarbeitet. Man gibt 200^g Zinkstaub zu und versetzt allmählich bei guter Abkühlung mit 200^g 50 proc. Essigsäure.

Bei jedem Zusatz von Essigsäure erwärmt sich die Mischung; die Temperatur wird zwischen 15° und 25° gehalten; die Reduction

[1]) Annal. 138. 300.
[2]) Berichte 1879. 2161.

ist eine langsame. Man braucht 4—5 Stunden zum allmählichen Zusatz von Essigsäure. Zuletzt wird von jeder Portion eine Probe gezogen und nach Abfiltrirung des Zinkstaubs und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Einen etwaigen Gehalt an Nitrosamin im Destillat erkennt man leicht durch die Hydrazinprobe. Nach vollendeter Reduction wird die ganze Masse in einen Rundkolben gebracht und auf dem Wasserbad erhitzt. Man gibt jetzt Salzsäure zu, zur Auflösung basischen Zinkacetats, und colirt heiss; den Rückstand zerreibt man mit wenig Wasser und colirt es wieder. Die Flüssigkeit wird durch einen Faltenfilter filtrirt, das Filtrat mit so viel Natronlauge versetzt, dass das gefällte Zinkoxyd sich zum Theil wieder löst, und aus einer Kupferretorte über freiem Feuer destillirt. Das wässerige Destillat wird in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen und enthält die freie Base, etwas Ammoniak und ein wenig regenerirtes Dimethylamin. Die Bildung dieser Körper neben der Base wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$(CH^3)^2 = N - NO + 2\,H^2 \gtrless (CH^3)^2 = N - NH^2 + H^2O$$
$$(CH^3)^2 = N - NO + 3\,H^2 \gtrless (CH^3)^2 = NH + NH^3 + H^2O.$$

Das Destillat wird mit Salzsäure versetzt und eingedampft. Das Eindampfen in offenen Gefässen ist nicht rathsam, da die Salze des Hydrazins in concentrirter Lösung etwas flüchtig sind und ein beträchtlicher Verlust an Base entstehen kann. Weit zweckmässiger ist es, das Hydrochlorat im Vacuum abzudampfen, bis die Flüssigkeit syrupdick geworden ist. Das Destillat wird aufgefangen; es enthält ein wenig überdestillirtes Hydrochlorat. Man versetzt es mit Natronlauge und destillirt es wieder zum Theil aus der Kupferretorte. Fast alles Hydrazin geht gleich am Anfang ins Destillat über und wird nach dem Ansäuern mit HCl wieder im Vacuum eingedampft. Die restirende Flüssigkeit in der Retorte enthält so wenig Hydrazin, dass man es vernachlässigen darf. Das concentrirte Hydrochlorat wird nun in einen kleinen Rundkolben gebracht, welcher oben mit einem Rückflusskühler versehen ist und unten

in einer Kältemischung steht. Es wird jetzt so lange feingestossenes Aetzkali in kleinen Portionen zugegeben, bis alles Hydrazin sich als rothes Oel abgeschieden hat, und man destillirt alsdann dasselbe auf dem Wasserbad über dem Kali ab. Es geht verunreinigt mit Ammoniak, Dimethylamin und sehr wenig Wasser über. Man entwässert es mit Kaliumcarbonat und fractionirt es durch ein Linnemann'sches Rohr. Hierbei entweicht zuerst Ammoniak und das regenerirte Dimethylamin. Die Temperatur steigt sehr rasch; bei 60° wechselt man die Vorlage; die Temperatur steigt auf 62,5°, und bei dieser Temperatur geht alles über. Durch wiederholtes Fractioniren gewinnt man ein bei 62,5° und 717^{mm} constant siedendes Product. Dieses gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $(CH^3)^2 = N - NH^2$ gut übereinstimmen:

0,1245^g gaben bei 12° und 708^{mm} 52,5^{ccm} N

N berechnet 46,66%

N gefunden 46,58%.

Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer gab folgende Zahlen:

I. 0,02155^g gaben 9,5^{ccm} Luft bei 21,5° und 715^{mm}

II. 0,0570^g „ 25,4^{ccm} „ „ 22° „ 715^{mm}

Dichte auf H	berechnet	gefunden
		I. 30
	30	
		II. 30.

Eigenschaften des Hydrazins.

Das Dimethylhydrazin ist eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit von ätherischem, ammoniakalischem Geruch; es siedet bei 62,5°. Sein specifisches Gewicht bei 11° ist 0,801, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur; es ist sehr hygroskopisch und äusserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Gegen Oxydationsmittel verhält es sich wie die andern secundären Hydrazine. Es wird von Fehling'scher Lösung in der Wärme oxydirt, von Silbersalzen und Quecksilberoxyd dagegen schon in der Kälte. Es bildet

mit Säuren zwei Reihen Salze, jedoch habe ich blos bei den Hydrochloraten beide krystallisirt erhalten. Die dargestellten neutralen Salze sind in Aether unlöslich, in heissem Alkohol sehr leicht löslich und scheiden sich beim Erkalten dieser Lösungen gut krystallisirt ab. Die Base gibt mit Chloroform und Kalilauge die Hofmann'sche Isonitrilreaction; ob Hydrazin-Isonitril oder gewöhnliches Isonitril entstanden ist, war nicht zu entscheiden, da es nicht gelang, die sehr unbeständige Verbindung zu isoliren. Im allgemeinen chemischen Verhalten gleicht das Dimethylhydrazin dem schon von Fischer untersuchten Diaethylhydrazin. Die Leichtigkeit, mit welcher es rein darzustellen ist, und die Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit seiner Salze und Verbindungen unterscheiden es jedoch vortheilhaft von letzterem.

Salze des Hydrazins.

Neutrales Hydrochlorat, $(CH^3)^2 = N-NH^2 \cdot HCl$.

In eine Lösung von 2^g Hydrazin in 3^g Alkohol leitet man HCl-Gas bei guter Abkühlung; das neutrale Salz scheidet sich aus, während die Mutterlauge noch alkalisch reagirt. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt bildet es 3^{mm} lange farblose Säulen. Die Krystalle waren leider nicht scharf genug ausgebildet, um die Krystallform bestimmen zu können. In Wasser und Alkohol ist das Salz leicht löslich, in Aether unlöslich; die wässerige Lösung reagirt neutral.

Saures Hydrochlorat, $(CH^3)^2 = N-NH^2 \cdot (HCl^2)$.

Dieses Salz scheidet sich beim Einleiten von überschüssiger gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Hydrazin in Krystallen ab, welche mit HCl-haltendem Alkohol und mit Aether gewaschen und zur Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

I. $0{,}3913^g$ gaben $0{,}8384^g$ AgCl
II. $0{,}6124^g$ „ $1{,}3168^g$ „

Cl berechnet	Cl gefunden
53,38 %	I. 53,00 % — II. 53,19 %.

Das Salz bildet eine weisse krystallinische Masse, welche an der Luft zerfliesst und stark sauer reagirt. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich; wahrscheinlich unter Zersetzung, da aus der alkoholischen Lösung das neutrale Hydrochlorat auskrystallisirt. In mit Salzsäure gesättigtem Alkohol ist es schwerer löslich und in Aether unlöslich. Seine wässerige Lösung reducirt Silbernitrat nicht, und der Chlorgehalt kann desshalb ohne weiteres durch Silbernitrat bestimmt werden. Mit Natronlauge versetzt zeigt es die Reactionen der freien Base gegen Oxydationsmittel. Beim Erhitzen auf 105° schmilzt das Salz und verliert sein zweites Molekül Salzsäure langsam, aber vollständig, wie folgender Versuch zeigt.

0,8454^{g} wurden im Luftbad bei 100—110° erhitzt. Der Gewichtsverlust nach 13½ stündigem Erhitzen betrug 0,2271^{g} oder 26,86 %. Das berechnete zweite Molekül Salzsäure entspricht 26,69 %. Trotzdem dieser Verlust der theoretischen Menge entspricht, reagirt das Salz noch immer schwach sauer. Diese Erscheinung findet darin ihre Erklärung, dass das neutrale Salz sich bei der angewendeten Temperatur spurenweise verflüchtigt.

Dimethylhydrazin-Platinchlorid

$[(CH^3)^2 = N — NH^2]^2 H^2 Pt Cl^6$.

Fischer hat dieses Salz schon früher[1]) dargestellt uud eine vollständige Analyse davon gemacht.

Versetzt man die wässerige Lösung des neutralen Hydrochlorats mit Platinchlorid, so fällt auf Zusatz von Alkohol das Doppelsalz aus, welches in orangegelben mikroskopischen rhombischen Prismen krystallisirt.

0,1567^{g} gaben 0,0578^{g} Pt

Pt berechnet 37,08 % — Pt gefunden 36,79 %.

Neutrales Sulfat, $[(CH^3)^2 = N — NH^2]^2 H^2 SO^4$.

Das Salz bildet sich bei dem Zusammenbringen von Schwefelsäure mit einem Ueberschuss der Base. Unter Abkühlung versetzt

[1]) Berichte VIII. 1587.

man 1,5 g Hydrazin tropfenweise mit 1,2 g concentrirter Schwefelsäure. Das Sulfat scheidet sich gleich aus und wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt und zur Analyse im Vacuum getrocknet.

0,2084 g gaben 0,2266 g SO^4Ba

SO^4 berechnet 44,04 % — SO^4 gefunden 44,58 %.

Das Sulfat ist sehr hygroskopisch. Es krystallisirt in weissen Nadeln und reagirt neutral. Es schmilzt bei 105°. In einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure löst es sich, wobei wahrscheinlich das saure Sulfat entsteht, welches zu isoliren mir jedoch nicht gelungen ist.

Saures Oxalat, $(CH^3)^2 = N - NH^2 \cdot C^2O^4H^2$.

Man versetzt 1,5 g Hydrazin mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von 1 g fester Oxalsäure; auf Zusatz von Aether fällt das Salz aus; die Mutterlauge reagirt alkalisch, das Salz, nach Unterkrystallisiren aus Alkohol, sauer. Es bildet farblose Blättchen und ist nicht hygroskopisch; in Wasser und in Alkohol ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Die Analyse ergab folgende, obiger Formel entsprechende Zahlen:

1,1309 g gaben 30,5 ccm N bei 8° und 712 mm

N berechnet 18,66 %

N gefunden 18,56 %.

Harnstoff-Derivate.

Die primären und secundären Hydrazine verhalten sich in der Harnstoffbildung wie die entsprechenden Aminbasen. Ich habe die Harnstoffe, welche bei der Einwirkung von Isocyansäurephenyl und von Schwefelkohlenstoff auf das Dimethylhydrazin entstehen, näher untersucht. In ihrem allgemeinen Verhalten sind diese Producte denen ähnlich, welche Fischer mit denselben Reagentien aus primären Hydrazinen erhalten hat, nämlich durch die Einwirkung von Isocyansäurephenyl auf Aethylhydrazin [1]) und von Schwefelkohlen-

[1]) Annal. 199. 295.

stoff auf Phenylhydrazin [1]). Sie zeigen jedoch einige abweichende Reactionen.

Dimethylphenylsemicarbazid, $CO\begin{cases} NH - C^6H^5 \\ NH - N\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \end{cases}$.

Die Einwirkung von Isocyansäurephenyl auf die Base ist eine sehr heftige. Bei Verdünnung mit Aether und Abkühlung verläuft die Reaction ruhig; der Aether wird abgedampft und die zurückbleibende Krystallmasse zur Entfernung von ein wenig gleichzeitig gebildetem Diphenylharnstoff und polymerem Carbanil in kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst und filtrirt; aus dieser Lösung wird der Harnstoff mit Natronlauge gefällt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Mit der angegebenen Formel stimmen folgende Analysen überein:

I. 0,1956 g gaben 42 ccm N bei 17° und 719 mm
0,2128 g „ 0,4790 g CO^2 und 0,1414 g H^2O
II. 0,2258 g „ 0,4969 g „ „ 0,1483 g „

berechnet	gefunden	
C 60,33 %	I. 61,3 %	II. 60,09 %
H 7,26 %	7,25 %	7,30 %
N 23,46 %	24,0 %	—

Der Harnstoff krystallisirt in kleinen Doppelpyramiden und ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich; er schmilzt bei 108°. In kalten verdünnten Säuren ist er ohne Zersetzung löslich; beim Erwärmen der Lösung aber scheidet sich Carbanil ab, welches bei längerem Erhitzen unter Wasseraufnahme in Diphenylharnstoff und Kohlensäure zerfällt. Zuletzt bleibt nur Dimethylhydrazin in Lösung. Diese Spaltung des Harnstoffs in seine Componenten hat Fischer zuerst bei dem Aethylphenylsemicarbazid beobachtet, und die Dimethylverbindung verhält sich in dieser Beziehung genau wie die Verbindung des primären Hydrazins.

---

[1]) Annal. 190. 114.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure weicht das Verhalten der Dimethylverbindung von dem des Aethylphenylsemicarbazids ab. Sowohl bei dem Aethylphenylsemicarbazid wie bei dem isomeren Harnstoffabkömmling des Phenylhydrazins hat Fischer Nitrosoproducte isolirt, welche beständig genug waren, um sie untersuchen zu können. Bei der Dimethylverbindung scheidet sich auch auf Zusatz von Natriumnitrit zur schwefelsauren Lösung eine krystallinische Masse ab. Bei dem Versuch, diesen Nitrosokörper zu filtriren, zersetzt er sich auf dem Filter.

Dimethylsulfocarbazinsaures Dimethylhydrazin

$$(CH^3)^2 — N — NH — CS \cdot S \cdot H^3N^2\ (CH^3)^2.$$

Dieses Salz entsteht durch directe Vereinigung von Hydrazin und Schwefelkohlenstoff, wobei die beiden Körper äusserst heftig auf einander einwirken. Verdünnt man aber die Base mit der sechsfachen Menge Alkohol, so erfolgt auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff eine langsame Abscheidung des Salzes. Es wird mit Alkohol gewaschen und zur Analyse im Vacuum getrocknet. Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel.

0,2057 g gaben 53,5 ccm N bei 19 ° und 726 mm
0,2080 g „ 0,4918 g SO^4Ba

	berechnet	gefunden
N	28,57 %	28,58 %
S	32,6 %	32,47 %.

Das Salz krystallisirt in fast farblosen kleinen sechsseitigen Säulen und schmilzt bei 113 °. In Wasser ist es leicht, in Alkohol schwer löslich und in Aether unlöslich; seine Lösung reagirt neutral. Beim Erhitzen wird das Salz zersetzt, wobei der Geruch von Senföl und von Schwefelwasserstoff bemerkbar ist. Die wässerige Lösung gibt mit essigsaurem Blei einen voluminösen, röthlichgelben Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen unter Bildung von Schwefelblei und Auftreten des Senfölgeruchs zersetzt. Aus diesem Bleisalz habe ich versucht das nicht bekannte Hydrazin-Senföl darzustellen

Ich verfuhr dabei nach der Methode von Hofmann und bemerkte in der That einen starken Geruch nach Senföl; aber es gelang mir nicht, den Körper zu isoliren.

Dass der durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Hydrazin erhaltenen Verbindung die Formel eines sulfocarbazinsauren Salzes zukommt, beweist die Zersetzung desselben durch Essigsäure in Hydrazinacetat und Sulfocarbazinsäure.

Dimethylsulfocarbazinsäure, $(CH^3)^2 N^2 HC S^2 H$.

Die Säure wird aus der wässerigen Lösung ihres Hydrazinsalzes durch Essigsäure gefällt und mit Aether gewaschen. Eine Probe für die Analyse wurde zwei Stunden im Vacuum getrocknet.

$0{,}2510^g$ gaben $47{,}7^{ccm}$ N bei 20^0 und 719^{mm}

N berechnet 20,59 %

N gefunden 20,54 %.

Die Säure krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 112^0; sie ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, und in Aether unlöslich. Sie besitzt die Eigenschaften einer Säure, ist in verdünnten Alkalien ohne Zersetzung leicht löslich. Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Metallsalzen Niederschläge, die ich nicht näher untersucht habe; mit salpetersaurem Blei und mit Quecksilberchlorid weisse Fällungen; mit essigsaurem Blei eine gelbe Fällung, welche in einem Ueberschuss von essigsaurem Blei sich löst. Merkwürdiger Weise gibt die Lösung des sulfocarbazinsauren Dimethylhydrazins in Natronlauge mit verdünnter Schwefelsäure keinen Niederschlag, obwohl Fischer durch diese Reaction [1]) aus dem phenylsulfocarbazinsauren Salz die freie Phenylsulfocarbazinsäure isolirt hat.

Einwirkung der Alkylhaloide auf Dimethylhydrazin.

Fischer hat den Versuch gemacht, durch Reduction der Nitrosoderivate der Hydrazinharnstoffe eine Base mit drei unter

[1]) Annal. 190. 114.

einander verbundenen Stickstoffatomen zu gewinnen, und zwar mit dem aus Phenylhydrazin dargestellten Aethylphenylnitrososemicarbazid [1]) und mit dem von dem secundären Methylphenylhydrazin derivirenden Methylphenylnitrososemicarbazid [2]). Seine Versuche blieben ohne Erfolg, indem jedesmal bei der Reduction die Nitrosogruppe abgespalten und der Harnstoff wieder regenerirt wurde. Es war nun die Frage, ob die Gewinnung einer solchen Base durch die Einwirkung von Alkylhaloiden auf das Dimethylhydrazin zu erzielen wäre. Zwar hatte Fischer bei der Einwirkung von Jodaethyl und Bromaethyl auf Methylphenylhydrazin und von Jodaethyl auf Diaethylhydrazin nur Azoniumverbindungen isolirt, indem die Reaction nach der Gleichung $(C^2H^5)^2 = N-NH^2 + C^2H^5J \rightleftharpoons (C^2H^5)^2 \gtrless C^2H^5-N-NH^2$ verlief. Die Möglichkeit blieb dennoch, dass

neben der Azoniumverbindung des Dimethylhydrazins ein tertiäres Hydrazin entstehen könnte nach der Gleichung:

$$(CH^3)^2 = N-NH^2 + C^2H^5J \rightleftharpoons (CH^3)^2 = N-N-C^2H^5-H \cdot HJ.$$

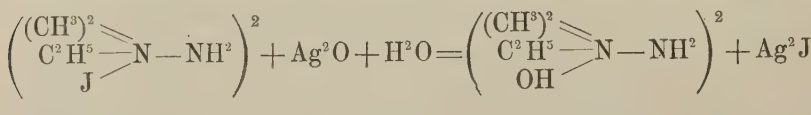
Ich habe desshalb mit Dimethylhydrazin die Versuche zur Einführung eines dritten Alkylrestes in die Amidogruppe des Hydrazins wieder unternommen. In der That scheint diese Annahme nach meinen Erfahrungen über die Einwirkung des Benzylchlorids gerechtfertigt zu sein, da hier geringe Mengen einer Base erhalten wurden, welche die Eigenschaften eines tertiären Hydrazins besitzt. Das Hauptproduct bei allen Versuchen bestand aus Azoniumverbindungen.

Einwirkung von Jodaethyl.

Die Base und Jodaethyl wirken sehr heftig auf einander ein. Verdünnt man das Gemisch mit Alkohol, so verläuft die Reaction ruhig. Es ist mir nicht gelungen, die gesuchte tertiäre Base aus dem Gemisch zu isoliren. Die gebildeten Salze wurden mit Aether

[1]) Annal. 190. 111.
[2]) Annal. 190. 165.

gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene Product zeigt die Eigenschaften einer Azoniumverbindung. Es krystallisirt in wasserhellen Prismen. In Wasser und heissem Alkohol ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Es zerfliesst schnell an der Luft und reagirt neutral. Mit Silberoxyd geschüttelt entsteht das stark alkalisch reagirende Hydroxyd nach der Gleichung:



Einwirkung von Chloraethyl und von Bromaethyl.

Es wurden Versuche mit Chloraethyl (nach der Methode von Groves[1]) frisch bereitet) und mit reinem Bromaethyl gemacht. 5g Base und die berechnete Menge Alkylhaloids wurden mit dem gleichen Gewicht Alkohol verdünnt, in ein Rohr eingeschmolzen und auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Kalilauge versetzt und destillirt. Das Destillat enthielt Spuren von einer Base, welche mit Schwefelsäure und salpetrigsaurem Natron behandelt den charakteristischen Nitrosamingeruch gab. Es schied sich eine ölige Schicht von der Kalilauge im Destillationskolben ab, welche aufgehoben und gereinigt wurde, und die Reactionen der Azoniumverbindungen zeigte. Der Verlauf der Reaction und das Ergebniss derselben waren bei der Einwirkung von Bromaethyl und von Chloraethyl ganz gleich. Etwas verschieden fielen die Versuche mit Benzylchlorid aus.

Einwirkung von Benzylchlorid.

5g Hydrazin, 5g Benzylchlorid und 10g Alkohol wurden in ein Rohr eingeschmolzen und sechs Stunden im Wasserbad auf 100° erhitzt. Der alkalisch reagirende Inhalt wurde mit HCl angesäuert und der Alkohol verdunstet; darauf wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und wiederholt mit

[1]) Annal. 174. 372.

Aether extrahirt. Nach Verdunsten des Aethers blieben einige Tropfen einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit zurück, welche Fehlingsche Lösung nicht mehr reducirt. Diese Base ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; die wässerige Lösung gibt mit Schwefelsäure und salpetrigsaurem Natron behandelt den Nitrosamingeruch. Beim Versetzen der Base mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Oxalsäure fällt, auf Zusatz von Aether, ein Niederschlag langsam aus; dieses Salz krystallisirt in gelblichen, büschelförmig gruppirten Nadeln und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwer löslich; es reagirt sauer.

Die Menge des Salzes reichte leider nicht zu einer Analyse. Ich glaube mich dennoch nach den angegebenen Reactionen zu der Annahme berechtigt, dass man es hier mit einer tertiären Base zu thun hat, welche wahrscheinlich die Formel $(CH^3)^2 = N - NH - - C^6H^5CH^2$ besitzt und demnach mit dem Namen Dimethylbenzylhydrazin zu bezeichnen wäre. Die durch Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol von Natriumsalz gereinigte Azoniumverbindung gibt mit Platinchlorid ein schlecht krystallisirendes Doppelsalz, welches ich nicht weiter untersucht habe.

Von den mit obigen Reagentien entstehenden Azoniumverbindungen habe ich nur das Aethyldimethylazoniumbromid näher untersucht. Das mit Kali verunreinigte Salz wurde mit Salzsäure eingedampft, mit ein wenig Alkohol, zur Trennung von Chlorkalium, angerührt uud filtrirt. Es wurde mit Platinchlorid gefällt; das aus Alkohol umkrystallisirte Doppelsalz gab folgende Zahlen:

0,5813^g gaben 0,1936 Pt

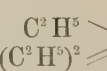
Pt berechnet 33,55 % — Pt gefunden 33,30 %

der Formel $PtCl^6C^8N^4H^{26}$ entsprechend.

Reduction des Dimethylacthyl-Azoniumbromids.

Die Bildung der Azoniumsalze und das Verhalten derselben gegen Reductionsmittel bieten Reactionen, welche interessant für das Studium der Structur der Ammoniumverbindungen sind.

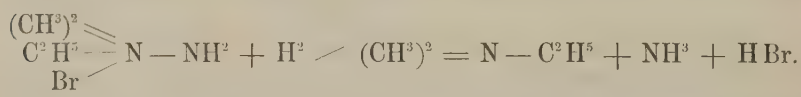
Die secundären Hydrazine verbinden sich mit den Alkylhalogenen und bilden die Azoniumkörper. Für die Structurformel



welche aus der Bildung der Verbindung resultirt, brachte das Verhalten des Triaethylazoniumjodids gegen Reductionsmittel einen neuen Beweis. Das Jodid wurde glatt in Triaethylamin, Ammoniak und Jodwasserstoffsäure gespalten. Die Bildung des Triaethylamins kann man einfach nur durch die Annahme erklären, „dass auch das dritte vom Jodaethyl herrührende Aethyl bereits wie die beiden andern Aethylgruppen in dem Jodid mit dem einen Stickstoffatom in Verbindung steht“ [1]).

Genau wie das Triaethylazoniumjodid verhält sich das Dimethylaethylazoniumbromid.

Bei längerem Erhitzen am Wasserbad mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure wird das Bromid in Dimethylaethylamin, Ammoniak und Bromwasserstoffsäure gespalten, nach der Gleichung:



Zum Nachweis der beiden Basen wurde die Flüssigkeit nach Abfiltrirung des Zinkstaubs mit Kalilauge destillirt, das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen und mit $PtCl^4$ eingedampft; die erkaltete Salzmasse wurde mit 75 % Alkohol ausgezogen; es blieb Platinsalmiak zurück, welchen ich zur Analyse aus Wasser umkrystallisirt habe.

0,6125^g gaben 0,2686^g Pt

Pt berechnet 44,2 % — Pt gefunden 43,9 %.

Die alkoholische Lösung wurde verdampft und der Rückstand mit 90 proc. Alkohol aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat enthielt nur die Platinverbindung des Dimethylaethylamins, welche

[1]) Fischer, Annal. 199. 318.

nach Ausfällung mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol folgende Zahlen gab:

0,5333^{g} gaben 0,1869^{g} Pt

Pt berechnet 35,3 % — Pt gefunden 35,1 %

der Formel $PtCl^{6}C^{8}N^{2}H^{24}$ entsprechend.

Säure-Amide des Dimethylhydrazins.

In den Hydrazinen können ein oder zwei Wasserstoffatome durch Säurereste ersetzt werden unter Bildung amidartiger Körper. Ich habe nur die bei der Einwirkung von Oxalsäureäther entstehende Verbindung untersucht, da es von Interesse war, das Verhalten der secundären Hydrazine, die auf der einen Seite eine primäre, auf der andern eine tertiäre Gruppe haben, gegen dieses Reagens zu beobachten. Die Hofmann'sche Trennung der Amine [1]) beruht bekanntlich darauf, dass die primären Amine bei der Einwirkung von Oxalsäureäther Diamide der Oxalsäure und die secundären Oxaminsäureäther geben.

Die primären Hydrazine verhalten sich wie die primären Amine. Das secundäre Dimethylhydrazin liefert nach meinem Beobachten gleichzeitig ein Diamid, welches dem Oxamid analog zusammengesetzt ist, und eine in Wasser unlösliche ätherartige Verbindung, welche vielleicht als Dimethylhydrazinoxaminsäure-Aether aufzufassen ist. Ich habe sie nicht näher untersucht.

Oxalyltetramethylhydrazin.

$$\begin{array}{l} CO-NH-N\begin{cases} CH^{3} \\ CH^{3} \end{cases} \\ | \\ CO-NH-N\begin{cases} CH^{3} \\ CH^{3} \end{cases} \end{array}$$

Oxalsäureäther und die Base in der Kälte zusammengebracht erwärmen sich langsam, aber es scheiden sich wenig Krystalle aus. Bei längerem Erwärmen am Rückflusskühler bei 90° erstarrt das

[1]) Berichte III. 776.

[2]) Annal. 190. 131 und 199. 247.

Gemisch zu einer krystallinischen Masse; diese wurde mit Aether gewaschen, in heissem Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Oxazids gab folgende Zahlen:

I. 0,2031^{g} gaben 0,3070^{g} CO^2 und 0,1578^{g} H^2O
0,1892^{g} „ 56^{ccm} N bei 21° und 715^{mm}
II. 0,2313^{g} „ 0,3493^{g} CO^2 und 0,1784^{g} H^2O
0,2349^{g} „ 71,1^{ccm} N bei 25° und 720^{mm}

berechnet	gefunden	
C 41,38 %	I. 41,2 %	II. 41,19 %
H 8,04 %	8,63 %	8,56 %
N 32,18 %	31,65 %	31,9 %.

In Zusammensetzung und Bildungsweise ist das Oxazid dem Oxamid analog. Es krystallisirt in weissen Blättchen und schmilzt bei 27°, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich und in Aether unlöslich. In der Wärme wird es von ammoniakalischem Silbernitrat oxydirt. Beim Versetzen der schwefelsauren Lösung des Oxazids mit salpetrigsaurem Natron wird es zersetzt ohne Bildung eines Nitrosokörpers. Die Verbindung unterscheidet sich durch diese Reaction von dem Oxalylderivat des Monoaethylhydrazins, welches nach Fischer[1]) einen schön krystallisirten Nitrosokörper liefert.

Dimethylhydrazinsulfonsaures Kali.

Die primären Hydrazine liefern mit pyroschwefelsaurem Kali nach Fischer[2]) sulfonsaure Salze von der allgemeinen Formel: $R-NH=NH-SO^3K$, welche durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in die entsprechenden diazosulfonsauren Salze von der Formel: $R-N=N-SO^3K$ übergehen. Es schien von Interesse, Sulfonsäuren von secundären Hydrazinen zu untersuchen. In der That bildet das Dimethylhydrazin mit pyroschwefelsaurem Kali ebenfalls ein sulfonsaures Salz.

[1]) Annal. 199. 298.
[2]) Annal. 190. 98 und 199. 302.

Zu 5 g fein gepulvertem, frisch bereitetem Kaliumpyrosulfat gibt man 1 g Hydrazin allmählich unter Umrühren zu und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde auf 80 — 100°. Man zerkleinert die erkaltete Schmelze, gibt 15 g Wasser und 5 g doppeltkohlensaures Kali allmählich dazu und erhitzt langsam bis nahe zum Sieden. Sobald die CO^2-Entwicklung beendigt ist, wird das Gemisch im Vacuum bei 60 — 70° bis fast zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird wiederholt mit siedendem Alkohol ausgezogen und der Alkohol grösstentheils verdunstet.

Aus der concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sich das Salz zum Theil aus; durch Zusatz von Aether wird es vollständig ausgefällt. Man krystallisirt es aus siedendem Alkohol, um zur Entfernung beigemengten Kaliumsulfats. Die Analyse gab folgende, der Formel $(CH^3)^2 = N - NH - SO^3K$ entsprechende Zahlen:

0,2104 g gaben 30 ccm N bei 22° und 716 mm
0,2413 g „ 0,1192 SO^4K^2
0,2419 g „ 0,3093 SO^4Ba

berechnet	gefunden
N 15,72 %	15,2 %
K 21,95 %	22,13 %
S 17,9 %	17,5 %.

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts wurde das gewogene Salz mit concentrirter Salzsäure abgedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Chlorbaryum gefällt. Die hydrazinsulfonsauren Salze werden beim Erwärmen mit Säuren in Hydrazin und primäres Kaliumsulfat gespalten, nach der Gleichung:

$$(CH^3)^2 = N - NH - SO^3K + H^2O \rightleftharpoons (CH^3)^2 = N - NH^2 + SO^4KH.$$

Diese Reaction ist von Fischer[1]) bei den Phenyl- und Aethylverbindungen gefunden und untersucht worden. Das sulfonsaure Salz krystallisirt in glänzenden, weichen Blättchen. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich und in Aether unlöslich. Es

[1]) Annal. 190. 98 und 199. 301.

wird weder durch Fehling'sche Lösung noch Quecksilberoxyd oxydirt. Durch diese Beständigkeit unterscheidet sich das Salz wesentlich von den Salzen der primären Hydrazine, welcher Unterschied von vorn herein durch seine Constitution zu erwarten war.

Dimethylhydrazin und Kohlensäure.

Die Base absorbirt trockene Kohlensäure und erstarrt zu einer weissen krystallinischen Masse, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich ist. Das Salz reagirt schwach alkalisch, zerfliesst rasch an der Luft und auch im Vacuum; ich habe es desshalb nicht analysirt; jedenfalls ist es dem von Fischer analysirten phenylcarbazinsauren Phenylhydrazin analog, besitzt die Formel: $(CH^3)^2 — N — NH — CO \cdot O \cdot N^2H^3(CH^3)^2$ und wäre mit dem Namen dimethylcarbazinsaures Dimethylhydrazin zu bezeichnen.

Oxydation des Dimethylhydrazins.

Die primären und secundären Hydrazine sind leicht neben einander durch ihr Verhalten zu oxydirenden Körpern zu erkennen. Eine alkalische Lösung eines primären Hydrazins reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte unter Entwicklung von Stickstoff. Quecksilberoxyd wirkt ebenso. Bei den secundären Hydrazinen wird Fehling'sche Lösung erst in der Wärme reducirt, auch unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung des betreffenden secundären Amins. Durch die Einwirkung von Quecksilberoxyd in der Kälte entstehen dagegen hier die sogenannten Tetrazone, nach der Gleichung:

$$2\,R^2 — N — NH^2 + O^2 = R^2 — N — N = N — N — R^2 + 2\,H^2O.$$

Diese Körperklasse ist zuerst von Fischer [1]) bei der Oxydation des Methylphenylhydrazins entdeckt worden. Schon damals stellte Fischer die eben angegebene Formel als die wahrscheinlichste auf, obgleich manches für die Formel $R^4N^4H^2$ sprach. Bei

[1]) Annal. 190. 166.

der Untersuchung des Tetraaethyltetrazons hat Fischer diese Frage endgültig entschieden [1]), indem er die Tetrazonbildung quantitativ untersucht hat. Aus folgenden Gleichungen sieht man, dass zur Bildung des Körpers R^4N^4 doppelt so viel Quecksilberoxyd verbraucht wird als zur Bildung des Körpers $R^4N^4H^2$.

I. $2\,[(R)^2 = N^2H^2] + 2\,O = R^4N^4 + 2\,H^2O.$

II. $2\,[(R)^2N^2H^2] + O = R^4N^4H^2 + H^2O.$

Die Bestimmung des verbrauchten Quecksilberoxyds gab Zahlen, nach welchen die Formel R^4N^4 die richtige ist.

Das Tetrazon vom Methylphenylhydrazin verhält sich sehr unbeständig gegen verdünnte Säuren; das Tetraaethyltetrazon ist gegen verdünnte Säuren in der Kälte beständig und hat stark basische Eigenschaften. Es war nun von Interesse zu erfahren, ob die Beständigkeit bei der einfachsten der Tetrazonbasen, dem Tetramethyltetrazon, eine noch grössere wäre. In der That ist dieses der Fall. Die Aethylverbindung wird beim Erhitzen zersetzt, ohne sich zu verflüchtigen; das Tetramethyltetrazon ist unzersetzt destillirbar. Von dem ersteren waren keine einfachen Salze krystallisirt zu erhalten; das letztere liefert ein schön krystallisirendes Pikrat. In ihren sonstigen Reactionen sind beide Verbindungen einander analog.

Zur Darstellung des Tetramethyltetrazons versetzt man eine Lösung von 10 g Hydrazin in 60 g Aether allmählich mit einem Ueberschusse von Quecksilberoxyd, bei guter Abkühlung. Die Oxydation findet ohne Gasentwicklung statt. Man filtrirt die ätherische Lösung ab und wäscht den Rückstand mit Aether aus. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Tetrazon als dunkelgefärbtes Oel. Um Spuren von Wasser zu entfernen, lässt man es 24 Stunden über Kaliumcarbonat stehen. Etwas anhaftender Aether wurde im Vacuum verdunstet und das unreine Tetrazon auf dem Wasserbad im Vacuum destillirt. Das Destillat besteht aus reinem Tetrazon und ist ein fast farbloses Oel von eigenthümlichem, lauchartigem Geruch

[1]) Annal. 199. 322.

und stark alkalischer Reaction. Es destillirt unzersetzt bei 130°; etwas stärker erhitzt explodirt es; daher ist die Destillation im Vacuum auf dem Wasserbade vorzuziehen. Die Verbindung löst sich in verdünnten Säuren in der Kälte und wird durch Alkalien aus diesen Lösungen unverändert wieder abgeschieden; ihre Salze mit Mineralsäuren habe ich nicht isoliren können. Mit Goldchlorid und mit Platinchlorid bildet es schlecht krystallisirende Doppelsalze. Beständiger und schöner ist das Pikrat, welches sich beim Zusammenbringen von dem Tetrazon mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure in schönen schwefelgelben Prismen ausscheidet. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0,1946 g gaben 50,2 ccm N bei 16° und 716 mm
II. 0,2011 g „ 52,5 ccm N „ 17° „ 718 mm

berechnet	gefunden
N 28,75 %	I. 28,02 % — II. 28,58 %.

Das Tetramethyltetrazon-Pikrat: $(CH^3)^4N^4 \cdot OH \cdot C^6H^2(NO^2)^3$ ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Schnell erhitzt verpufft es; mit Wasser erhitzt entweicht Stickstoff und der Geruch des Ameisenaldehyds tritt auf.

Das Tetrazon fällt als starke Base viele Salze der Schwefelmetalle aus ihren Lösungen; ich habe keine dieser Verbindungen näher untersucht. Es reducirt Silbernitrat in der Kälte unter Bildung eines Silberspiegels. Versetzt man eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit Tetrazon, so scheidet sich ein dunkles Oel ab, welches eine Verbindung von Jod mit Tetrazon ist und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

Kocht man das Tetrazon oder seine Salze mit verdünnten Säuren, so wird es, analog den anderen Tetrazonen, in Dimethylamin, Monomethylamin, Ameisenaldehyd und Stickstoff gespalten, nach der Gleichung:

$$(CH^3)^4N^4 + H^2O = (CH^3)^2NH + CH^3NH^2 + CH^2O + N^2.$$

Zur Bestimmung des Stickstoffs, welcher bei dieser Zersetzung gasförmig entweicht, wurde das schön krystallisirende Tetrazonpikrat gewählt.

Nachdem ein Kolben zur Hälfte mit ausgekochtem Wasser gefüllt und die abgewogene Salzmenge hineingebracht war, wurde die Luft durch einen Kohlensäurestrom verdrängt und die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit zum Kochen erhitzt. Der entweichende Stickstoff wurde über Kalilauge aufgefangen und gab genau die von obiger Gleichung verlangten Zahlen.

0,5175^{g} gaben 38,5^{ccm} N bei 17^{0} und 715^{mm}
N berechnet 8,1 %
N gefunden 8,1 %.

Zum Nachweis des Ameisenaldehyds wurde die restirende Flüssigkeit theilweise destillirt. Nach Sättigung des Destillats mit Schwefelwasserstoff wurde concentrirte Salzsäure zugesetzt und erwärmt.

Polymerer Methylsulfaldehyd schied sich aus, welcher den Schmelzpunkt 217^{0} zeigte. Der Schmelzpunkt des Sulfaldehyds nach Fittich ist 218^{0} C.